اکسایش الکترولیتی پلاسمایی آلیاژ آلومینیم 2024-T3 و بررسی مقاومت به خوردگی و خصوصیات سطحی آن*

حسین فدائی[۱] مهدی جاویدی[۲]

چکیده

در این تحقیق، پوشش‌دهی آلیاژ آلومینیم 2024-T3 به‌کمک روش اکسایش الکترولیتی پلاسمایی بررسی شده است. الکترولیت مورد استفاده، محلولی قلیایی از افزودنی‌های سیلیکات، فسفات، هیدرواکسید پتاسیوم و گلیسرین بود و از منبع جریان DC با ولتاژ اعمالی پایین استفاده شد. مقاومت به خوردگی نمونه‌ها به‌کمک آزمون‌های پلاریزاسیون و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، و مقاومت به سایش آن‌ها، به‌روش پین بر روی دیسک بررسی شد. افزون بر این، مُرفولوژی سطح و مقطع عرضی لایه‌ی اکسیدی به‌کمک میکروسکُپ الکترونی روبشی مطالعه شد. نتایج نشان دادند که پس از فرایند اکسایش الکترولیتی پلاسمایی، مقاومت به خوردگی و سایش آلیاژ بهبود می‌یابد.

واژه‌های کلیدی اکسایش الکترولیتی پلاسمایی، آلیاژ آلومینیم، محلول قلیایی، خوردگی.

Plasma Electrolytic Oxidation of 2024-T3 Aluminum Alloy and the Study of its Corrosion Resistance and Tribological Behavior

H. Fadaee M. Javidi

Abstract

In this study, plasma electrolytic oxidation of 2024-T3 aluminum alloy was investigated. The electrolyte used in this investigation was an alkaline solution containing additives of silicate, phosphate, potassium hydroxide and glycerin. A conventional DC power source with a low applied voltage was employed. Corrosion resistance of the oxide layer was investigated by means of Tafel plots and electrochemical impedance spectrometry. Furthermore, the wear resistance was investigated by pin on disc method. The surface and cross-sectional morphology of the oxide layer was also investigated by scanning electron microscopy. The composition of the oxide layer was studied by XRD. The results showed that after plasma electrolytic oxidation, the corrosion and wear resistance of the alloy are improved.

Key Word Plasma electrolytic oxidation, Aluminum alloy, Alkaline solution, Corrosion.

---

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۱/۹/۲۵ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/٤/۲۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول: دانش آموخته‌ی کارشناسی ارشد بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

(۲) استادیار بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

مقدمه

اکسـایش الکترولیتـی پلاسـما (Plasma Electrolytic Oxidation, PEO) روشـی نسـبتاً جدیـد برای اصلاح سـطحی مـی‌باشـد (ایـن روش، اکسـایش ریزقـوس، Micro-arc Oxidation ،MAO نیـز نامیـده مـی‌شـود). در ایـن روش، توجّـه زیـادی بـه سـاخت پوشش‌های اکسیدی سرامیکی بر روی آلیاژهای سـبک آلـومینیم، تیتـانیم و منیـزیم شـده اسـت [1-6]. فراینـد PEO، مقاومت به خوردگی و سایش آلیاژها را می‌تواند افزایش دهد [6,7]. افزون بر این، خواص متنوع دیگری از جمله مقاومت در برابـر لغـزش، حفاظـت حرارتـی، نوری و دی‌الکتریک را می‌تواند بـه‌دنبـال داشـته باشـد [8,9].

صرف‌نظر از این‌که چه نوعی از الکترولیـت و یـا چه شیوه‌های کنترل متغیرهای الکتریکی (جریان ثابـت یا ولتاژ ثابت) اعمال شوند، سـازوکار اساسـی تشـکیل پوشش‌های PEO مشـابه اسـت. ابتـدا، یـک پوسـته‌ی غیرفعّال، طبیعی و نازک بر روی سطوح فلزی زیرلایـه به‌وجود می‌آید که می‌تواند اثر حفاظتی خیلی محدودی را فراهم نماید. با افزایش ولتاژ اعمـالی، مقـدار زیـادی حبـاب گـاز در اطـراف الکتـرود تولیـد مـی‌شـود کـه آندایزینگ و تشکیل یک پوسـته‌ی عـایقِ متخلخـل بـا ساختار ستونیِ عمود بر زیرلایه را به‌دنبـال دارد. وقتـی که ولتاژ از حد معیّنی (ولتاژ شکست) بیش‌تر می‌شـود، شکست دی‌الکتریک در برخـی از نـواحی پراکنـده در طول پوسته‌ی عایق اتفاق می‌افتـد و ایـن، بـا پدیـده‌ی تخلیه‌ی جرقه‌ای همراه اسـت. در ایـن حالـت، تعـداد زیادی از جرقه‌های سفید، یکنواخـت و ریـز در سـطح نمونه تولید می‌شود کـه در نهایـت، منجـر بـه تشـکیل تعداد زیادی از ریزحفرات یکنواخت می‌شود [10-14].

آلیاژهای آلومینیم، به‌دلیـل داشـتن خـواص عـالی مانند استحکام بالا، چگالی پایین، خواص غیرمغناطیسی و شکل‌پذیری مناسب، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع هوایی، دریایی و غیره دارند. آلیاژهای سری ۲۰۰۰، به‌دلیل برخورداری از استحکام ویژه‌ی (نسبت اسـتحکام به وزن) بالا، در صنایع هوایی و دریایی به‌میـزان زیـای استفاده می‌شوند. متأسفانه، برخی از آلیاژهای آلـومینیم، به‌خصوص انواع متداول 2024-T3 و 2024-T6، اغلب مستعد به خوردگی مـی‌باشـند. ایـن آلیاژهـا، در گـروه آلیاژهای کار شده‌ی آلومینیمِ عملیّات حرارتی پذیر قرار دارند که استحکام ویژه‌ی بالایی دارنـد. آلیاژهـای کـار شده‌ی آلومینیم عملیّـات حرارتـی پـذیر، مقاومـت بـه خوردگی پایین‌تری نسـبت بـه آلیاژهـای کـار شـده‌ی آلومینیم که عملیّـات حرارتـی ناپـذیر هسـتند، دارنـد. مقاومت به خوردگی کم این آلیاژها، به حضور مقـادیر نسبتاً زیادی از ترکیبات بین فلزی مربوط می‌شـود کـه به‌صورت ذرات رسوب توزیع شـده‌انـد و ریزسـاختار غیریکنواختی تشکیل داده و به‌این ترتیب، مقاومت کلی آلیاژ را در برابر محـیط‌هـای خورنـده کـاهش داده‌انـد. ریزساختار غیریکنواخت می‌تواند منجر به ایجاد اثـرات گالوانیک بین زمینه و رسوب‌ها شود. افـزون بـر ایـن، ممکن است بـین زمینـه و ذرات بـین فلـزی اخـتلاف پتانسیل وجود داشـته باشـد کـه سـبب تشـکل جفـت گالوانیـک مـی‌شـود. ایـن سـبب شـود تـا آلیاژهـا بـه خوردگی‌هـای موضـعیماننـد خـوردگی حفـره‌ای یـا بین‌دانه‌ای حساسیّت بیش‌تری پیدا کننـد، بـه‌خصـوص وقتی که هنگام گار در معرض محیط خورنده هم قـرار داشته باشند [9].

آلیاژهای آلومینیم ممکن اسـت خـواص سـطحی ضعیف دیگری به‌خصوص در شـرایط لغزشـی، داشـته باشند. ظرفیّت کم تحمّل بار و مقاومت کم بـه خـراش به‌دلیل سختی کم و تمایل به چسبندگی زیـاد بـه‌دلیـل انعطاف‌پذیری و واکنش‌پذیری نسبتاً زیـاد، از جملـه‌ی این خـواص هسـتند. روش‌هـای پیشـرفته‌ی مهندسـی سطح برای بهبود خـواص سـطحی ایـن آلیاژهـا ارائـه شده‌اند [9].

در این پژوهش، پوشش PEO بر روی آلیاژ آلومینیم 2024-T3 درون الکترولیت بهینه ایجاد شد. الکترولیت مورد استفاده، از اجزای خیلی ارزان و فراوان تشکیل شده بود. از یک منبع تغذیه‌ی DC برای اعمال پوشش استفاده شد. ابتدا، بهینه‌سازی الکترولیت انجام شد و سپس، مقاومت به خوردگی و سایش پوشش بررسی شد. نوآوری این تحقیق، معرفی ترکیب جدیدی از الکترولیت (افزودن گلیسرین به‌عنوان ماده‌ی جدید در فرایند PEO)، پایین آوردن ولتاژ اعمالی و بهبود مقاومت به خوردگی و سایش بوده است. در این جهت، مقایسه‌ای از متغیرهای فرایند در آلیاژ ۲۰۲٤ بین نتایج این تحقیق و نتایج تحقیقات دیگر انجام شد و نتیجه در جدول (۱) گزارش شده است.

مواد و روش‌های انجام آزمون

الکترود مورد استفاده در این تحقیق، آلیاژ آلومینیم 2024-T3 با ترکیب ارائه شده در جدول (۲)، می‌باشد. نمونه‌هایی با ابعاد ۲۰mm × ۲۰mm ×۱mm تهیه شد و عمل آماده‌سازی به‌صورت مکانیکی با استفاده از کاغذهای ساینده‌ی شماره‌ی ۴۰۰،۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ انجام شد. پس از پولیش‌کاری شیمیایی، نمونه‌ها با آب مقطر و الکل شسته شدند و سپس، با دمنده‌ی هوا خشک شدند. از محلول آبی شامل Na_2SiO_3:۳۰ g/l، Na_3PO_4: ۲۵ g/l، KOH:۱۵ g/l ، Glycerin: ۱۰ g/l، برای عملیّات PEO استفاده شد. فرایند PEO، درون یک بشِر ۲ لیتری حاوی یک لیتر محلول برای مدّت زمان ۱۰ دقیقه انجام شد. از یک ورق فولاد زنگ‌نزن به‌ابعاد ۲cm× ۳۰ ×۲۰ به‌عنوان الکترود کاتد در اطراف الکترود آند استفاده شد. نمونه‌هایی از آلیاژ آلومینیم 2024-T3 به‌عنوان آند برای عملیّات PEO، در محلول غوطه‌ور شدند. ولتاژ ۳۰۰ ولت به‌کمک منبع تغذیه‌ی DC اعمال شد. به‌ازای این ولتاژ ثابت، چگالی جریان از ۱۳/۲۵ A/dm^2 تا ۳/۷۵ A/dm^2 تغییر کرد. نمونه‌ها بعد از فرایند PEO، درون آب مقطر شسته و با هوای فشرده خشک شدند.

جدول ۱ مقایسه‌ی متغیرهای فرایند در این تحقیق و برخی از تحقیقات دیگر

مرجع	نام	ترکیب الکترولیت	ولتاژ (V)	چگالی جریان (A/dm^2)	زمان (دقیقه)	دما (^0C)
[15]	دو و همکاران	NaOH,Na_2SiO_3 and an organic agent	Pulsed,with CPV and TSFC modes	–	٤۰	۲۵>
[4]	وِن و همکاران	$Na_2SiO_39H_2O$, $(NaPO_3)_6$, Na_2WO_4	Pulsed, ٤۵۰	–	–	–
[3]	وِن و همکاران	Na_2SiO_3, NaOH, $(NaPO_3)_6$, Na_2WO_4	Pulsed, ٦۰۰	–	۱۰	–
[7]	گادجا و همکاران	Electrolyte 1(E1): water glass, NaOH Electrolyte 2(E2): water glass, $(NaPO_3)_{12-13}$, NaOH	E1:AC E2: DC	E1:۲۰ E_2:۸	E_1: ۳۰ E_2:۳۰	۲۰> ۲۰>
[5]	وُو و همکاران	sodium aluminate, Graphite	Pulsed	۱۰	۱۰	۳۰
تحقیق حاضر	فدائی و همکاران	Na_2SiO_3, Na_3PO_4, KOH, glycerin	DC,۲۹۰	۳/۷۵–۱۳/۲۵	۱۰	۳۰

جدول ۲ ترکیب شیمیایی
آلیاژ 2024 –T3 (درصد وزنی)

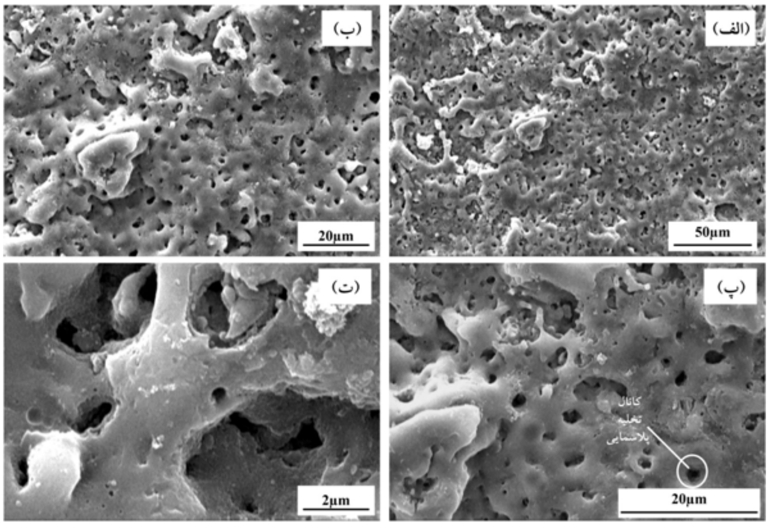
Al	زمینه
Cu	٤/٤٥
Mg	۱/٥٧
Si	۰/۰٦
Fe	۰/۱۷
Zn	۰/۱٦
Mn	۰/٥٦
بقیه	۰/۰٤

فازهای مربوط به لایه‌های اکسیدی به‌وسیله‌ی پراش‌سنج پرتوی X مدل Bruker Advance D8 به‌کمک الکترود هدف از نوع مس بررسی شدند. ریزساختار و مُرفولوژی سطحی نمونه‌های فرایند PEO، به‌کمک میکروسکُپ الکترونی روبشی (CambridgeStereoscan, S360) بررسی شدند. مقاومت به خوردگی نمونه‌ها در محلول 3.5 wt.%NaCl به‌کمک دستگاه پتانسیواستات (Metrohm μAutoLab III) در دمای اتاق بررسی شد. قبل از انجام آزمون، نمونه‌ها به‌مدّت ۳٦ ساعت در محلول غوطه‌ور شدند. از الکترود نقره- کلرید نقره به‌عنوان الکترود مرجع و از میله‌ی پلاتینی به‌عنوان الکترود محاسبه‌گر استفاده شد. در آزمون برون‌یابی تافل که در محدوده‌ی ۲۰۰ mV ± نسبت به پتانسیل مدار باز انجام شد، پتانسیل شروع، پایانی و نرخ روبش برای نمونه‌ی پوشش داده شده، به‌ترتیب ۰/۳۸۲ V- ، ۰/۷۸۲ V- و۰/۰۰٥ V/s و برای نمونه‌ی بدون پوشش، به‌ترتیب ۰/۹۰۲ V-، ۰/٥۰۲V- و ۰/۰۰٥ V/s انتخاب شد. افزون بر این، اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی به‌کمک اَمپدانس الکتروشیمیایی در گستره‌ی فرکانس ۰/۰۱ Hz تا ۱۰۰ kHz و دامنه‌ی موج ولتاژ سینوسی ۱۰ mV انجام شد. آزمون سایش به‌وسیله‌ی دستگاه پین بر روی دیسک با پین‌های استاندارد به‌قطر ٥ mm و به‌طول ٥۰mm از جنس فولاد SAE52100 انجام شد. بار عمودی ۲ N، سرعت خطی پین ۰/۰٤ m/s و فاصله‌ی لغزش برابر با ۱۰۰ m انتخاب شد.

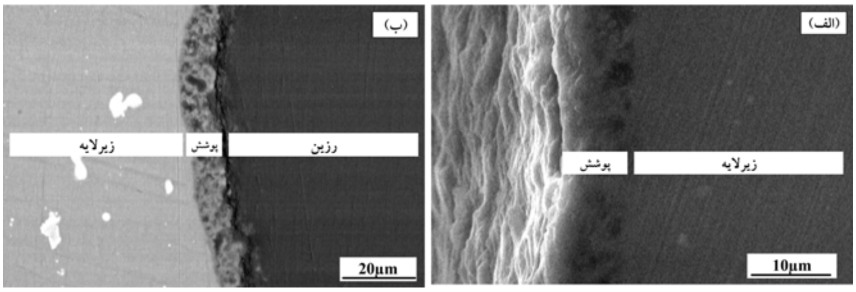
بحث و نتایج

ریزساختار و مُرفولوژی پوشش

شکل‌های (۱) و (۲)، به‌ترتیب تصویرهای SEM از سطح و مقطع عرضی پوشش PEO بر روی آلیاژ آلومینیم 2024 را در بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهند. این تصویرها، وجود کانال‌های تخلیه که به‌صورت لکه‌های دایره‌ای تاریک در تمام سطح توزیع شده‌اند را به‌وضوح نشان می‌دهند [16,17]. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، در فرایند PEO تعداد زیادی از کانال‌های تخلیه‌ی پراکنده در نتیجه‌ی عدم پایداری ریزنواحی هنگام دسترسی به ولتاژ شکست، تولید می‌شوند. اثر فروپاشی الکترون تحریک شده باعث می‌شود. تا مواد پاشش در اطراف مرکز تخلبه به دلیل دمای زیاد و فشار بالا، در مدت زمان کمتر از 10^{-6}s به سرعت به درون کانال های تخلیه کشیده شوند و سبب ایجاد پوشش شوند. اجزای آنیونی مانند PO_4^{-3} و SiO_3^{-2}، تحت یک نیروی میدان الکتریکی قوی از طریق الکتروفورسیس وارد کانال‌ها می‌شوند. در همان زمان، گذرگاه‌های تحت تأثیر دما و فشار زیاد به عناصر آلیاژی زیرلایه اجازه‌ی ذوب یا نفوذ به درون کانال‌ها را می‌دهند [9]. محصولات اکسیدی تحت خنک شدن سریع الکترولیت مجاور منجمد می‌شوند و ضخامت پوشش در ناحیه‌ی موضعی نزدیک به کانال‌های تخلیه افزایش می‌یابد. وقتی که کانال‌های تخلیه خنک می‌شدند، محصولات واکنش در دیواره‌های کانال نزدیک به کانال‌های تخلیه رسوب می‌کنند. در نهایت، گازهای تولید شده تحریک می‌شوند تا پس از آن به‌سمت بیرون از کانال‌های تخلیه فرار کنند و به‌این ترتیب، حفره‌های بسته شبیه به کوه آتش‌فشان تولید می‌شوند [16,17]. افزون بر این، تصویر مقطع عرضی در شکل (۲) ضخامت لایه‌ی اکسیدی را در حدود ۱۰ μm نشان می‌دهد.



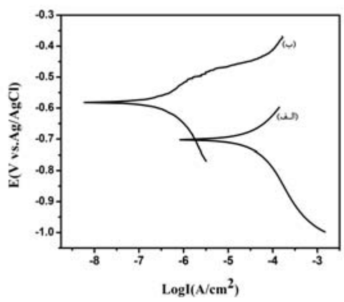
شکل ۱ تصویرهای SEM از سطح پوشش PEO بر روی زیرلایه‌ی آلیاژ آلومینیم 2024-T3 در بزرگ‌نمایی‌های مختلف؛ الف) ۵۰۰x، ب) ۱۰۰۰x، پ) ۲۰۰۰x و ت) ۱۰۰۰۰x



شکل ۲ تصویر SEM از مقطع عرضی پوشش PEO بر روی زیرلایه‌ی آلیاژ آلومینیم 2024-T3

رفتار خوردگی پوشش PEO

به‌منظور ارزیابی مقاومت به خوردگی نمونه‌های اکسید شده به‌روش PEO، از آزمون‌های پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) درون محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم استفاده شد. نتایج به‌دست آمده در ادامه ارائه شده‌اند.



شکل ۳ نمودارهای پلاریزاسیون تافل برای نمونه‌های بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (ب).

پلاریزاسیون تافل. شکل (۳)، نمودارهای پلاریزاسیون تافل برای نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌ی اکسید شده به‌روش PEO را نشان می‌دهد. مقادیر پتانسیل خوردگی(E_{corr})، چگالی جریان خوردگی(I_{corr})، نرخ خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون (R_P)، با استفاده از نمودارها و به‌کمک نرم‌افزار مربوطه (General Purpose Electrochemical System) تعیین شدند (جدول ۳). لازم به‌ذکر است که مقاومت پلاریزاسیون (R_P) بر اساس رفتار پلاریزه‌ی خطی در نزدیکی پتانسیل مدار باز (OCP) و با استفاده از رابطه‌ی استرن- گری [8]، به‌شکل زیر محاسبه شد. نتایج در جدول (۳) گزارش شده‌اند.

$$R_P=\beta_a\beta_c/2.3(\beta_a+\beta_c)I_{corr} \qquad (۱)$$

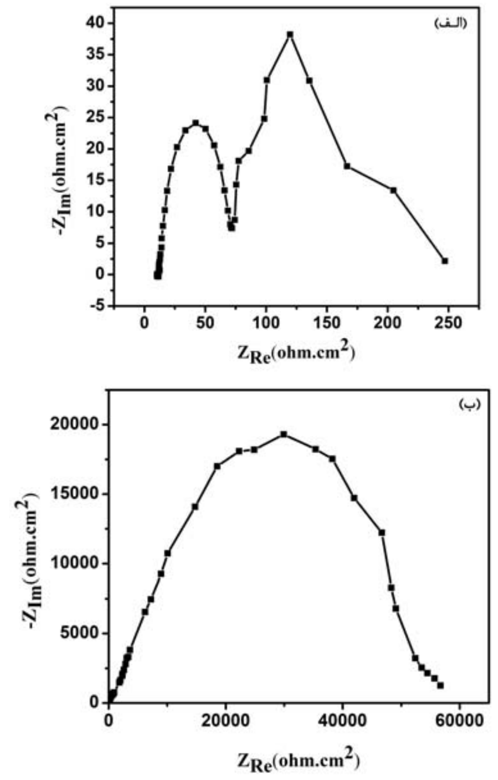
در رابطه‌ی ۱، β_a و β_c به‌ترتیب شیب خطوط آندی و کاتدی در نمودار تافل می‌باشند.

جدول ۳ متغیرهای تافل محاسبه شده برای نمونه‌های با پوشش و بدون پوشش PEO

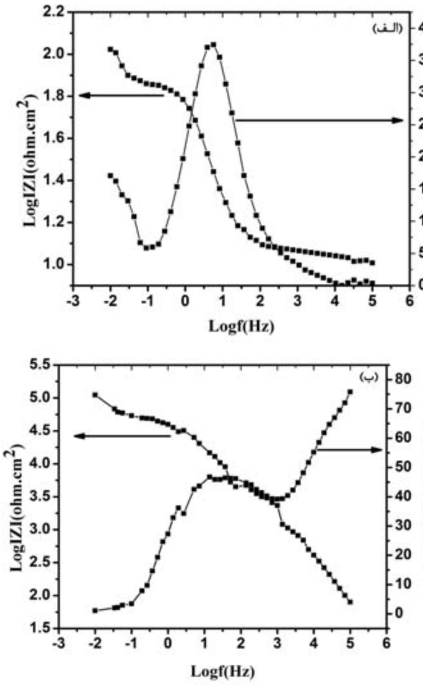
	بدون پوشش PEO	با پوشش PEO
E_{corr} (V vs. Ag-AgCl)	-۰/۷۰۲	-۰/۵۸۲
I_{corr} (A/cm^2)	۳/۲۶۸E-۵	۲/۰۸۸E-۷
R_P ($\Omega.cm^2$)	۴/۰۳۸E+۲	۱/۷۴۲E+۴
Corrosion Rate(mm/year)	۳/۸۲۵E-۱	۲/۲۶۷E-۳

این داده‌ها نشان می‌دهند که با اعمال پوشش PEO بر روی آلیاژ آلومینیم 2024-T3، مقاومت به خوردگی در محلول آبی ۳/۵ درصد کلرید سدیم در حدود چهل برابر افزایش می‌یابد. در مقایسه با آلیاژ آلومینیم بدون پوشش، نمونه‌های با پوشش PEO پتانسیل خوردگی نجیب‌تر و چگالی جریان خوردگی پایین‌تر و مقاومت به خوردگی بهتری را از خود نشان داده است. وَنگ و همکاران [4]، خوردگی پوشش‌های PEO اعمال شده بر روی آلیاژ آلومینیم 2024 را بررسی کرده‌اند. نتایج پلاریزاسیون تافل حاصل از تحقیق آن‌ها نشان می‌دهند که چگالی جریان خوردگی آلیاژ پوشش‌دار، ۱۰۰ برابر کم‌تر از آلیاژ بدون پوشش بوده است [4]. راج و همکارش [8]، تشکیل پوشش‌های نانومادهٔ مرکب سرامیکی از نوع آلومینا بر روی آلومینیم به‌منظور افزایش مقاومت به خوردگی بدون غوطه‌وری را بررسی کرده‌اند. نتایج تحقیق آن‌ها نیز نشان می‌دهند که با اعمال پوشش، پتانسیل خوردگی نجیب‌تر و چگالی جریان خوردگی کاهش می‌یابد. مقدار I_{corr} در تحقیق آن‌ها، در محدوده‌ی ۵/۲۶۹×$10^{-۸}$$A/cm^2$ تا ۱/۹۷۰×$10^{-۶}$ A/cm^2 برای نمونه‌ی پوشش‌دار و ۶/۳۵۳×$10^{-۶}$ A/cm^2 برای حالت بدون پوشش بوده است [8]. در تحقیق حاضر، میزان I_{corr} برای نمونه‌ی با پوشش PEO و بدون آن، به‌ترتیب برابر با ۲/۰۸۸×۱۰$^{-۷}$$A/cm^2$ و ۳/۲۶۸×۱۰$^{-۵}$$A/cm^2$ می‌باشد که بیان‌گر آن است که با اعمال پوشش PEO، چگالی جریان خوردگی زیرلایه‌ی بدون پوشش حدود ۱۶۰ برابر کم‌تر شده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده در آزمون پلاریزاسیون و ذکر این نکته که نمونه‌ها به‌مدّت زمان ۳۶ ساعت قبل از انجام آزمون پلاریزاسیون در محلول کلرید سدیم غوطه‌ور شده‌اند، می‌توان نتیجه گرفت که پوشش ایجاد شده به‌کمک فرایند PEO در این تحقیق با توجه به‌مدّت زمان غوطه‌وری، مقاومت بهتری در برابر محیط خورنده داشته است.

بررسی امپدانس الکتروشیمیایی. شکل‌های (۴) و (۵) به‌ترتیب نمودارهای نای‌کوئیست و بوید برای نمونه‌های با و بدون پوشش PEO را در محلول ۳/۵ درصد وزنی کلرید سدیم بعد از غوطه‌وری به‌مدّت زمان ۳۶ ساعت نشان می‌دهند.



شکل ۴ نمودارهای نای‌کوئیست برای نمونه‌ی بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (ب)

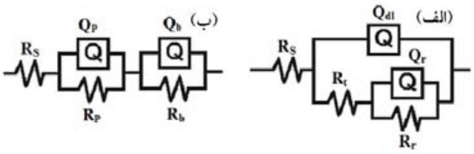


شکل ۵ نمودارهای بوید برای نمونه‌ی بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (ب)

با در نظر گرفتن نمودارهای EIS و مُرفولوژی خاص نمونه‌ی با پوشش PEO (شکل ۱) و نمونه‌ی بدون پوشش، مدار معادل EIS برای نمونه‌ی با پوشش PEO و نمونه‌ی بدون پوشش، در شکل (٦) نشان داده شده است. به‌دلیل ناهمگونی‌های لایه‌های متخلخل و متراکم برای نمونه‌ی پوشش‌دار و ناهمگونی‌های سطح نمونه‌ی بدون پوشش، واکنش‌های الکتروشیمیایی این لایه‌ها با تعریف عنصر فاز ثابت (CPE) که در این‌جا به‌اختصار با Q نشان داده شده است، بهتر شبیه‌سازی می‌شود. رابطه‌ی اَمپدانس مربوط به Q به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(Y_O(j\omega)^n)} \qquad (۲)$$

عامل Y_o، مقدار عددی اَدمیتانس است که مقدار آن برابر با عکس مقدار اَمپدانس می‌باشد. n عامل پراکندگی فرکانس می‌باشد که از ۰ تا ۱ تغییر می‌کند. این کمیّت به عوامل زیادی از جمله میزان خشونت سطح مربوط می‌شود و برای در نظر گرفتن رفتار غیرایده‌آل خازن ایده‌آل به‌کار می‌رود.



شکل ٦ مدار معادل EIS برای نمونه‌ی بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (ب)

در این مدار معادل، R_S مقاومت محلول، Q_{dl} ظرفیّت لایه‌ی دوگانه و R_t مقاومت انتقال بار لایه‌ی دوگانه بین آلیاژ و محلول، R_p مقاومت پوشش متخلخل خارجی، Q_p ظرفیّت خازنی پوشش متخلخل خارجی، Q_b ظرفیّت خازنی پوشش متراکم داخلی، R_b مقاومت پوشش متراکم داخلی و Q_r و R_r (در شکل الف)، به‌ترتیب ظرفیّت خازنی و مقاومت خوردگی بین آلیاژ و محیط خورنده می‌باشد.

دو ثابت زمانی در نمودار بوید برای نمونه‌ی با پوشش PEO در شکل (۵- ب) وجود دارد. ثابت اوّل، ثابت زمانی است که در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود و به ظرفیّت Q_p و مقاومت R_p (پوشش متخلخل خارجی) مربوط است، در حالی‌که ثابت زمانی دوّم که در فرکانس‌های متوسط ظاهر می‌شود، با ظرفیت Q_b و مقاومت انتقال بار R_b مربوط به پوشش متراکم داخلی ارتباط دارد. با توجه به این‌که در این شکل دو ثابت زمانی مشاهده می‌شود و ثابت زمانی سوّم مربوط به زیرلایه ملاحظه نمی‌شود، می‌توان پی برد که پس از غوطه‌وری به‌مدّت ٣٦ ساعت، محیط خورنده به فصل مشترک زیرلایه با پوشش متراکم داخلی نفوذ نکرده است. این امر بیان‌گر مقاومت مطلوب پوشش متراکم داخلی در برابر نفوذ محیط خورنده است. بنابراین، می‌توان گفت که با اعمال پوشش اکسیدی، مقاومت به خوردگی آلیاژ به‌نحو چشم‌گیری بهبود یافته است. به‌طور مشابه، نمودارهای نایکوئیست و بوید برای نمونه‌ی بدون پوشش، به‌ترتیب در شکل‌های (٤- الف) و (٥- الف) نشان داده شده‌اند. دو ثابت زمانی در

نمودار بوید در شکل (۵– الف) مشـاهده مـی‌شـود. دو کمان ظرفیّت در نمودار نای‌کوئیست متناظر در شـکل (۵– الف) دیده می‌شود. کمان اوّل که در فرکانس‌هـای متوسط ظاهر می‌شود، به ظرفیّت لایه‌ی دوگانه (Q_{dl}) و مقاومت انتقـال بـار (R_t) لایـه‌ی دوگانـه بـین آلیـاژ و محلول مربوط می‌شود، در حالی‌کـه کمـان دوّم کـه در فرکانس‌های پایین ظاهر می‌شود، به واکـنش خـوردگی بین آلیاژ و محیط خورنده مربوط می‌شود کـه ظرفیّـت (Q_r) و مقاومت (R_r) را نتیجه می‌دهد. داده‌های حاصل از نتایج EIS برای نمونه‌های با و بدون پوششPEO در جدول (٤) نشان داده شـده‌انـد. بـا توجـه بـه جـدول، پوشش های متراکم داخلی و متخلخل خارجی نسـبت به زیرلایه بدون پوشش مقدار مقاومت (R) بـالاتری را نشان می دهند. به طوری که این امـر بیـانگر مقاومـت بالاتر نمونه پوشش دار نسبت به زیرلایه بدون پوشـش در برابر خوردگی می باشد. بعـلاوه هـر دوی پوشـش متراکم داخلی و متخلخل خارجی ظرفیت خـازنی (Q) به مراتب پایین تـری دارنـد کـه ایـن امـر نیـز بیـانگر مقاومت بالاتر نمونه پوشش دار در برابر خوردگی مـی باشد. بـرای توجیـه مقـدار پـایین ظرفیـت خـازنی در افزایش مقاومت به خوردگی می توان گفت کـه هرچـه مقدار ظرفیت خازن کمتر باشد، با مصرف جریان کمتر شارژ شده و از مدار خارج می شـود. بـا خـارج شـدن خازن از مدار دیگر جریان برقرار نیست. زیرا بـا شـارژ شدن خازن، جریان از آن عبور نمی کنـد و مـدار قطـع می شود. لایـه اکسـیدی متـراکم بـر روی سـطح آلیـاژ آلومینیوم نیز چنین حالتی دارد و مانند یک خـازن پـس از شارژ شدن کامـل، بـا خـارج شـدن از مـدار، مـدار الکتریکی را قطع کرده و در نتیجه، نرخ خوردگی آلیـاژ را کاهش می دهـد. بـا مشـاهده‌ی نمودارهـای EIS و داده‌های به‌دسـت آمـده، مـی‌تـوان نتیجـه گرفـت کـه مقاومـت بـه خـوردگی نمونـه‌ی بـا پوشـش اکسـایش الکترولیتی پلاسـمایی بهتـر از نمونـه‌ی بـدون پوشـش می‌باشد. این نتایج تأیید کننده نتایج آزمون پلاریزاسیون می‌باشند.

جدول ٤ داده‌های الکتروشیمیایی به‌دست آمده از آزمون EIS برای نمونه‌ی پوشش‌دار و بدون پوشش

	بدون پوشش		پوشش‌دار
R_S ($\Omega.cm^2$)	۱۱/٤۷	R_S ($\Omega.cm^2$)	۱۹
R_{dl} ($\Omega.cm^2$)	۷۲/۸	R_b ($\Omega.cm^2$)	۵۳۸۰۰
Q_{dl} ($F.cm^{-2}$)	۰/۰۰۱۳	Q_b ($F.cm^{-2}$)	٤/٥٤۷E–۷
R_r ($\Omega.cm^2$)	٦٤/۷	R_P ($\Omega.cm^2$)	۳۸۹۰
Qr ($F.cm^{-2}$)	۰/۲۸٦۷	Q_P ($F.cm^{-2}$)	۱/۱۱٦E–٦

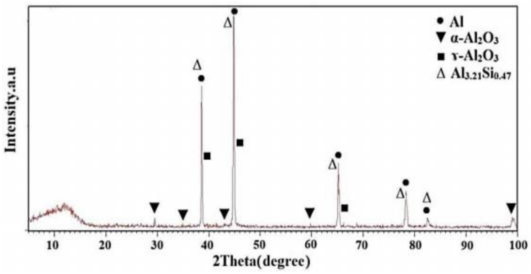
آزمون XRD

شکل (۷)، الگوی پراش پرتوی X بـرای نمونـه‌ی پوشش داده شده را نشان می‌دهد. به‌دلیل این‌که پوشش متخلخـل اسـت و بـه‌انـدازه‌ی کـافی ضـخیم نیسـت، پرتوهای X به‌آسانی در آن نفوذ کرده است [18,19]، و به‌این ترتیب، پیک‌های پراش مربوط به زیرلایه‌ی آلیـاژ آلومینیم به‌روشـنی در الگـوی XRD نمایـان شـده‌انـد. طیف‌های XRD نشان می‌دهنـد کـه پوشـش اساسـاً از فازهای Al_2O_3(γ و α)، SiO_2 و فاز بـی‌شـکل تشـکیل شده است.

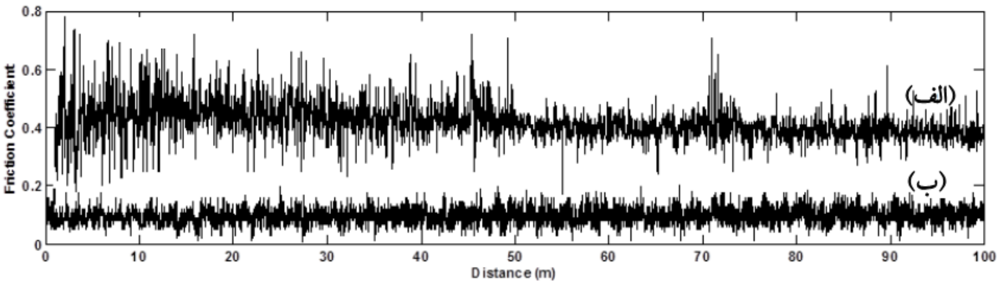
آزمون سایش

نتایج مربوط به آزمون سایش برای نمونه‌های با و بـودن پوشـش PEO بـه‌صـورت نمودارهـای ضـریب سایش بر حسب فاصله‌ی لغزش، در شـکل (۸) نشـان داده شده‌اند. نتایج بیان‌گر آن هستند که مقـدار متوسـط ضریب سایش برای نمونه‌ی پوشش‌دار برابـر بـا ۰/۱ و برای نمونه‌ی بدون پوشش برابر با ۰/۵ مـی‌باشـد. ایـن نشان می‌دهد که نمونه‌ی پوشش‌دار مقاومت به سـایش بالاتری دارد. وَنگ و همکاران [20]، تـأثیرات فلوریـد بر ساختار و خواص پوشش اکسایش ریزقوس بر روی آلیاژ آلومینیم را بررسی کرده‌اند. نتایج حاصل از آزمون سایش در تحقیق آن‌ها، مقدار متوسطی برابر با ۰/۱۹ را

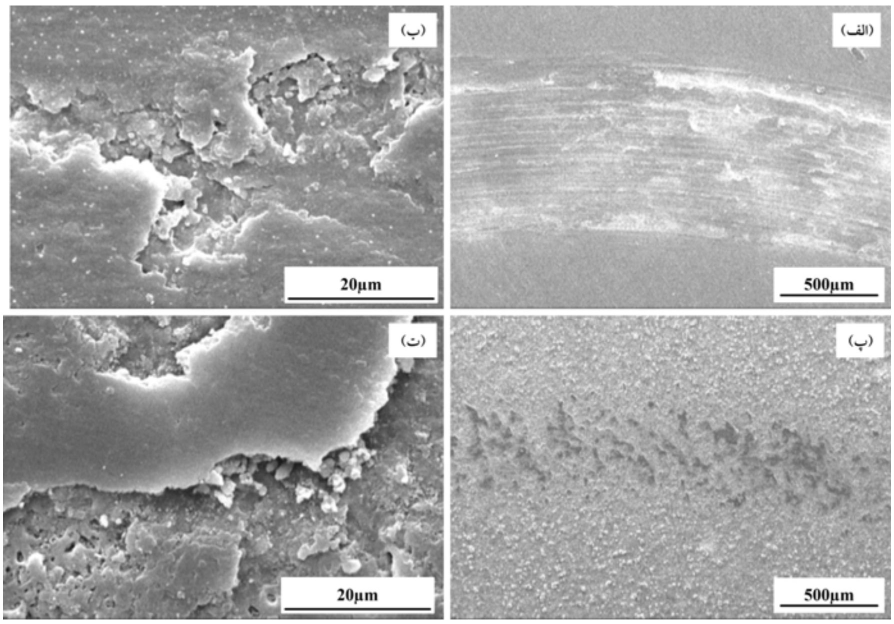
نشان می‌دهد. این مقدار از مقدار به‌دست آمده در این تحقیق بزرگ‌تر است. شکل (۹)، تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی از سطوح سایش برای نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش در بزرگ‌نمایی‌های مختلف را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، میزان آسیب ایجاد شده در نمونه‌ی بدون پوشش بیش از نمونه‌ی پوشش‌دار است. در تصویر با بزرگ‌نمایی پایین مربوط به سطح ساییده شده‌ی نمونه‌ی بدون پوشش، چند خط موازی در جهت لغزش مشاهده می‌شود. در بزرگ‌نمایی بالا، کندگی‌های متعدّد مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده‌ی عملکرد هر دو سازوکار چسبنده (adhesive) و خراشان (abrasive) برای نمونه‌ی بدون پوشش است. از طرف دیگر، برای نمونه‌ی پوشش‌دار، میزان سایش سطح پوشش ناچیز است، اثرات سایش پیوسته نیستند و تنها در نواحی اندکی از سطح دیده می‌شوند. خطوط موازی مربوط به سازوکار چسبنده مشاهده نمی‌شوند که این، بیانگر سایش نرم و حاکم بودن سایش خراشان به‌عنوان سازوکار اصلی سایش می‌باشد [9].



شکل ۷ الگوی پراش پرتوی X مربوط به آلیاژ آلومینیم 2024-T3 با پوشش PEO



شکل ۸ نمودارهای ضریب سایش بر حسب فاصله‌ی لغزش برای نمونه‌های بدون پوشش PEO (الف) و با پوشش PEO (**ب**)



شکل ۹ تصویرهای میکروسکُپ الکترونی روبشی از سطح سایش در: الف وب) نمونه بدون پوشش، پ و ت) نمونه پوشش دار

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، پوشش PEO با ضخامت حدود ۱۰ میکرومتر در یک الکترولیت با مواد خیلی ارزان بر روی سطح آلیاژ آلومینیم 2024-T3 ایجاد شد. پوشش که اکثراً از α-Al_2O_3، γ-Al_2O_3 و میزان اندکی از فاز بی‌شکل تشکیل شده بود، متراکم، یکنواخت و بدون ترک بود و ریزحفره‌های زیادی در سطح آن مشاهده شد.

۱- نتایج به‌دست آمده از آزمون پلاریزاسیون تافل و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، بیان‌گر افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌ی پوشش‌دار در مقایسه با نمونه‌ی بدون پوشش بود.

۲- با مقایسه‌ی مقادیر ضریب سایش و سطوح سایش برای نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش، می توان پی برد که نمونه‌ی با پوشش PEO در مقایسه با نمونه‌ی بدون پوشش، مقاومت به سایش بهتری دارد.

مراجع

1. Wei, C.B., Tian, X.B., Yang, S.Q., Wang, X.B., Ricky, K.Y. F. and Paul, K.C., "Anode current effects in plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 201, pp. 5021–5024, (2007).
2. Yerokhina, A.L., Nieb, X., Leylandb, A., Matthewsb, A. and Dowey, S.J., "Plasma electrolysis for surface engineering", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 122, pp. 73–93, (1999).
3. Wen, L., Wang, Y.M., Liu, Y., Zhou, Y. Guo, L.X. Ouyang, J.H. and Jia, D.C., "EIS study of a self-repairing microarc oxidation coating", *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 618-623, (2011).
4. Wen, L., Wang, Y., Zhou, Y., Ouyang, J.H., Guo, L. and Dechangia, J., "Corrosion evaluation of microarc oxidation coatings formed on 2024 Aluminium alloy", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 2687–2696, (2010) .
5. Wu, X., Qin, W., Guo, Y. and Xie, Z., "Self-lubricative coating grown by micro-plasma oxidation on aluminum alloys in the solution of aluminate–graphite", *Applied Surface Science*, Vol. 254, pp. 6395–6399, (2008).
6. Wang, K., Byeon, S.S. and Koo, B.H., "Nitrogen inducing effect on preparation of AlON–Al2O3 coatings on Al6061 alloy by electrolytic plasma processing", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp.S11–S14, (2010).
7. Godja, N., Kiss, N., Locker, Ch., Schindel, A., Gavrilovic, A., Wosik, J., Mann, R., Wendrinsky, J., Merstallinger, A. and Nauer, G.E., "Preparation and characterization of spark-anodized Al-alloys: Physical, chemical and tribological properties", *Tribology International*, Vol. 43, pp.1253–1261, (2010).

8. Raj, V. and Mubarak Ali, M., "Formation of ceramic alumina nanocomposite coatings on aluminium for enhanced corrosion resistance", *Journal of Materials Processing Technology,* Vol. 209, pp. 5341–5352, (2009).
9. Dong, H., "Surface Engineering of Light Alloys: Aluminum, Magnesium and Titanium Alloys", Woodhead Publishing in materials. illustrated ed., Taylor & Francis, (2010).
10. Gu, W.Ch. Lv, G.H., Chen, H., Chen, G.L., Feng, W.R. and Yang, S.Z., "Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminum alloy", *Materials Science and Engineering*, Vol. A 447, pp. 158–162, (2007).
11. Lv, G., Gu, W., Chen, H., Feng, W., Khosa, M.L., Li, L., Niu, E., Zhang, G. and Yang, S.Z., "Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte", *Applied Surface Science*, Vol. 253, pp. 2947–2952, (2006) .
12. Dunleavy, C.S., Golosnoy, I.O., Curran, J.A. and Clyne, T.W. "Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 203, pp. 3410–3419, (2009).
13. Sundararajan, G. and Krishna, L.R. "Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coating technology", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 167, pp. 269–277, (2003).
14. Stojadinovic, S., Vasilic, R., Belca, I., Petkovic, M., Kasalica, B., edic, Z. and Zekovic, L., "Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate", *Corrosion Science*, Vol. 52, pp. 3258–3265, (2010).
15. Du, K., Gou, X., Gou, Q., Wang, F. and Tian, Y., "A monolayer PEO coating on 2024Al alloy by transient self-feedback control mode", Materials Letters, Vol. 91, pp. 45–49, (2013).
16. Duan, H., Yan, Ch. and Wang, F., "effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D", Electrochimica Acta, Vol. 52, pp. 3785–3793, (2007).
17. Curran, J.A. and Clyne, T.W., "Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium", Surface & Coatings Technology, Vol. 199, pp. 168– 176, (2005).
18. Wang, K., Koo, B.H., Lee, C.G., Kim, Y.J., Lee, S.H. and Byon, E., "Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation", Trans Nonferrous Met . Soc. China, Vol. 19, pp. 866-870, (2009).
19. Oh, Y.J., Mun, J. and H.Kim, J., "Effects of alloying elements on microstructure and protective properties of Al2O3coatings formed on aluminum alloy substrates by plasma electrolysis", Surface & Coatings Technology, Vol. 204, pp. 141–148, (2009) .

20. Wang, Z., Wu, L., Caib, W., Shan, A. and Jiang, Z., "Effects of fluoride on the structure and properties of microarc oxidation coating on aluminium alloy", *Journal of Alloys and Compounds,* Vol. 505, pp. 188–193, (2010).